

23173W/14

E17 (E14)

OKAD/ 23.04.73

M OKADA

23.04.73-JA-045092 (07.12.74)

\*JA 9127.909

Unsald. ketones by dehydrogenation of soid. ketones - using ferric oxide catalyst contg. alumina and potassium oxide

E10-F2A, E10-F2B,

2

144

Aliph. or arom. soid. ketones are dehydrogenated in the gas phase with a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  catalyst contg. 0-80%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 0-5%  $\text{K}_2\text{O}$ . In an example,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  contg. 17%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , prepd. by treating a mixt. of 3N  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  and 3N  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  with 6N  $\text{NH}_4\text{OH}$  and heating the solid at  $550^\circ$ , was packed into a tubular reactor and treated with 1:6:5.5 molar  $\text{MeCOEt}$ -steam-N (0.01 mole/g catalyst) at  $500^\circ$  to give Me vinyl ketone with 83% selectivity and 5.5%  $\text{MeCOEt}$  conversion.



特 許 願 ( )

昭和 48 年 4 月 23 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 発明の名称  
フホウワ セイホロ  
不飽和ケトンの製法
2. 発 明 者  
住 所 熊本県熊本市黒髪7の720の141  
氏 名 岡 田 正 秀  
(外 1 名)
3. 特許出願人  
住 所 熊本県熊本市黒髪7の720の141  
氏 名 岡 田 正 秀  
(名称)

4. 代 理 人  
住 所 東京都港区芝西久保桜川町24番地 双葉ビル  
氏 名 弁理士 (6404) 小 林 正 雄  
〒105 電 話 (591) 0 9 1 4 番

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書  
(2) 図 面  
(3) 願 書 国 本  
(4) 委 任 状

1 通  
1 通  
1 通  
1 通

48 045092

明 細 書

発 明 の 名 称

不飽和ケトンの製法

特 許 請 求 の 範 囲

酸化アルミニウム0～80重量%及び酸化カリウム0～5重量%を含有しうる酸化鉄触媒を用い、脂肪族又は芳香族の飽和ケトンを経温気相で直接脱水素することを特徴とする、脂肪族又は芳香族の不飽和ケトンの製法。

発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は酸化鉄触媒を用いて脂肪族又は芳香族の飽和ケトンを経直接脱水素して対応する不飽和ケトンを製造する方法に関する。

脂肪族又は芳香族の不飽和ケトンは反応性に富むため各種有機合成用中間体としての用途のほか、最近光分解性プラスチック原料として注目されつつある。従来これらのケトンは、液相で水酸化ナトリウムのような強塩基触媒の存在下に脂肪族又は芳香族飽和ケトンとホルムアルデヒドとの縮合により対応するアルコールを合成し、次い

(1)

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 49 - 127909

④3公開日 昭49.(1974)12.7

②特願昭 48 - 45092

②2出願日 昭48.(1973)4.23

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

⑤2日本分類

6564 43

16 B55

6564 43

16 C53

6514 4A

13(9)G11

でこれをしゅう蜜のような弱酸触媒の存在下で脱水するという二段工程により製造されていた。この二段工程から成る従来法は取り扱い困難なホルムアルデヒドを使用し、かつ反応生成物からの分離回収工程を必要とする水溶性強塩基触媒を使用するほか、数種の副生物を生成し、原料の転化率と目的物への選択率を共に高めることができない欠点を有している。

本発明者らはこれらの欠点を除くため種々研究の結果、温和でかつ安定な固体触媒の存在下に脂肪族又は芳香族の飽和ケトンから対応する不飽和ケトンを高選択率で製造しうる方法を見出した。

本発明は、酸化アルミニウム0～80重量%及び酸化カリウム0～5重量%を含有しうる酸化鉄触媒を用い、脂肪族又は芳香族の飽和ケトンを高温気相で直接脱水素することを特徴とする、脂肪族又は芳香族の不飽和ケトンの製法である。

本発明に用いられる触媒は酸化鉄15～100重量%好ましくは39.5～80重量%、酸化アルミニウム0～80重量%好ましくは19.5～60重量%及び酸化カリウム0～5重量%好ましくは

モしくは0.5重量%から成る。その製造方法も  
としては、たとえげ次のものが挙げられる。

- (1) 焼成した酸化アルミニウムを第二鉄塩とカリウム塩との混合水溶液に、又は酸化第二鉄をアルミニウム塩とカリウム塩との混合水溶液に、あるいはこれらの各水溶液に順次昇温後蒸気乾燥固する含浸法。
- (2) 焼成した酸化アルミニウム又は酸化第二鉄をそれぞれ第二鉄塩又はアルミニウム塩との混合水溶液に浸漬したのち、沈殿剤を加えて酸化アルミニウム又は酸化第二鉄のキセロゲルの表面へ第二鉄塩又はアルミニウムの水酸化物もしくは水和酸化物のヒドロゲルを沈着させる沈着法。
- (3) 第二鉄塩、アルミニウム塩及びカリウム塩から成る混合水溶液に、沈殿剤を加えて第二鉄及びアルミニウムの水酸化物もしくは水和酸化物のヒドロゲルを同時に沈殿させる共沈法（特公昭43-25343号公報参照）。
- (4) あらかじめ調製した第二鉄及びアルミニウムの水酸化物もしくは水和酸化物のヒドロゲルにカリウム塩の水溶液を加えて湿練するゲル湿和

(3)

本発明によれば、たとえばメチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、フェニルケトン等においてはβ位とγ位の間に二重結合が生じる。

本発明を実施するに際しては、たとえば原料の脂肪族又は芳香族飽和ケトンに前記触媒の存在下に、400～600℃で好ましくは480～530℃において気相中直接乾水素反応を行なう。触媒上への飽和ケトンの供給速度は適宜決定されるが、一般に触媒1gにつき1時間当たり0.001～0.1モルの原料飽和ケトンを送入することが好ましい。反応に際しては原料飽和ケトンに希釈剤として希釈して用いることが有利であり、希釈剤としては窒素、二酸化炭素、水蒸気等を使用することができるが、特に水蒸気と窒素を混合して用いることが好ましい。原料ガスに対する水蒸気の割合は1:3～9、特に1:5～6モル比が望ましい。反応圧力は通常大気圧でよいが、減圧下でも操作することができる。

本発明は通常の気相接触流方式により実施することができる。触媒床は固定床、移動床、流動床等の任意の手段を採用することができるが、固定床方式で充分目的を達することができる。

(5)

4

法。

これらの方法のうち、再現性のある均質な密な沈殿物が得られる点で100%

共沈法が特に好ましい。この際用いられる第二鉄塩、アルミニウム塩及びカリウム塩として、たとえば硫酸塩、硫酸塩、炭酸塩、塩化物、種々の有機酸塩等の水溶性塩類が挙げられる。沈殿剤としてアンモニア水、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられ、特にアンモニア水が好ましい。塩類及び沈殿剤の濃度は飽和濃度以下であれよく、0.1～7モル/lが好適である。

共沈法によつて得られる沈殿物を用いる場合は、0.005～0.05Nのアンモニア水を用いて酸根が抽出されなくなるまで洗浄したのち、恒量乾燥器中90～140℃で3～4日間乾燥し、更に空気中又は乾素気流中400～600℃で1～2時間焼成することが好ましい。

本発明に用いられる脂肪族及び芳香族の飽和ケトンとしては、炭数約4～9個のもの、たとえばメチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、フェニルエチルケトン等が好ましい。

(4)

こうして生成された脂肪族又は芳香族の不飽和ケトンの分離は、従来法のように触媒からの分離回収工程を経ることなく常法により行われる。たとえば触媒床を通過してきた酸化できる反応生成物は蒸留させ、ガスを生成物と分離後、分割により各成分に分離することができる。未反応の原料飽和ケトンは蒸留させることにより再使用することができる。

本発明によつて製造される脂肪族又は芳香族の不飽和ケトンは各種有機合成用中間体として有用である。

#### 触媒の製造例

混合機中に3NのFe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液と3NのAl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液の混合溶液200mlを入れ、これに0.03NのK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液200mlを加え、更に6Nのアンモニア水100mlを加えて三段液層を形成させた。これを攪拌して5成分より成る均質な密な沈殿物を析出させ、これを室温で一昼夜放置した。この際の沈殿析出条件は金属水酸化物換算濃度0.5モル、母液の最終pHは5であつた。こ

(6)

うして得られた沈降物を分別し、室温で3日間乾燥後0.01Nのアモニア水を用いて酸層根が抽出されなくなるまで洗浄した。次いでこの洗浄物を恒湿乾燥器中110℃で3日間乾燥したのを24~40メッシュに篩分し、更に反応供試直前に空气中550℃で2時間焼成した。

## 実施例1

炭酸カリウムを用いず、その他は製造例と同様にして製造した第1表に示す酸化アルミニウム含有量の異なる酸化鉄-酸化アルミニウム触媒を用い、水蒸気と酸素とメチルエチルケトンのモル比が6:5.5:1になるように触媒1g当たり毎時0.01モルの割合で反応温度500℃、反応圧力1気圧で原料蒸気を管状反応器に送入した。送入開始6時間後における反応成績は第1表のとおりであつた。

(7)

第 2 表

| 触媒の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量<br>(重量%) | メチルエチルケトン<br>の単流転化率(%) | メチルビニルケトン<br>への選択率(%) |
|--|------------------------|-----------------------|
| 0  | 5.5                    | 8.3 (第1表と同じ)          |
| 1  | 4.0                    | 6.0                   |
| 3  | 2.1                    | 5.0                   |

## 実施例3

炭酸カリウムを用いず、その他は製造例と同様にして製造した酸化アルミニウム17重量%を含む酸化鉄-酸化アルミニウム触媒を用い、第5表に示す反応温度で、その他は実施例1と同様にしてメチルエチルケトンの脱水素反応を行なつた。原料蒸気の送入開始6時間後における反応成績は第5表のとおりであつた。

第 3 表

| 反応温度<br>(℃) | メチルエチルケトン<br>の単流転化率(%) | メチルビニルケトン<br>への選択率(%) |
|-------------|------------------------|-----------------------|
| 450         | 1.7                    | 5.8                   |
| 500         | 5.5                    | 8.3 (第1表と同じ)          |
| 550         | 3.4                    | 約10.0                 |

(8)

オ 1 表

| 触媒の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量<br>(重量%) | メチルエチルケトン<br>の単流転化率(%) | メチルビニルケトン<br>への選択率(%) |
|--|------------------------|-----------------------|
| 7  | 3.2                    | 9.1                   |
| 17                                       | 5.5                    | 8.3                   |
| 39                                       | 6.2                    | 6.7                   |
| 66                                       | 2.2                    | 7.1                   |

## 実施例2

製造例と同様にして製造した酸化アルミニウム17重量%及びオ2表に示す酸化カリウム含量の酸化鉄-酸化アルミニウム-酸化カリウム触媒を用い、実施例1と同様にしてメチルエチルケトンの脱水素反応を行なつた。原料蒸気の送入開始6時間後における反応成績はオ2表のとおりであつた。

(8)

## 実施例4

実施例3と同一の酸化鉄-酸化アルミニウム触媒を用いて、オ1表に示すW/Fの原料蒸気を用いてメチルエチルケトンの脱水素反応を行なつた。原料蒸気の送入開始6時間後における反応成績はオ4表のとおりであつた。この際、W/Fは原料メチルエチルケトン蒸気が触媒床中を通過する時間(いわゆる見掛けの接触時間)を意味し、次式により定義される。

$$W/F = \frac{\text{触 媒 重 量 (g)}}{\text{(原料メチルエチルケトン・希釈剤)の供給速度(モル・時間)}}$$

オ 4 表

| W/F<br>(g 触媒・時間/モル) | メチルエチルケトン<br>の単流転化率<br>(%) | メチルビニルケトン<br>への選択率<br>(%) |
|---------------------|----------------------------|---------------------------|
| 3.7                 | 2.7                        | 9.5                       |
| 7.4                 | 5.5                        | 8.3 (オ1表と同じ)              |
| 14.8                | 7.8                        | 7.2                       |

出 願 人 岡 田 正 秀  
代 理 人 井 上 小 林 正 雄

6.前記以外の発明者

住所 熊本県上益郡益城町安永 730  
氏名 浅見 幸雄